Université de Montpellier. — Faculté de Pharmacie

N° 132

ACTION DE LA DOLOMAGNÉSIE

SUR LE

SULFATE DE CUIVRE

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le Juin 1923

PAR

Gaston FAGES

Pharmacien de 1re Classe

Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université de Montpellier

(MENTION PHARMACIE)

JURY : MM. FONZES-DIACON, Professeur, *Président.*
TARBOURIECH, Profes^r^ } *Assesseurs.*
FAUCON, agrégé. }

MONTPELLIER
Imprimerie l'ABEILLE (Coopérative Ouvrière)
14, Avenue de Toulouse. — Téléphone : 8-78

1923

ACTION DE LA DOLOMAGNÉSIE
SUR LE
SULFATE DE CUIVRE

Université de Montpellier. — Faculté de Pharmacie

N° 132

ACTION DE LA DOLOMAGNÉSIE

SUR LE

SULFATE DE CUIVRE

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le Juin 1923

UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

PAR

Gaston FAGES

Pharmacien de 1re Classe

Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université de Montpellier

(MENTION PHARMACIE)

JURY : MM. FONZES-DIACON, Professeur, *Président*.
TARBOURIECH, Profes^r^ } *Assesseurs*.
FAUCON, agrégé. }

MONTPELLIER

Imprimerie l'ABEILLE (Coopérative Ouvrière)

14, Avenue de Toulouse. — Téléphone : 8-78

1923

Faculté de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM. G. MASSOL (✻, I. P. ❁) ..... *Doyen.*
A. ASTRUC (I. P. ❁) ..... *Assesseur.*
GILLET (✻, ⚚, A. ❁) ..... *Secrétaire.*
GOT (I. P. ❁) et IZARD (I. P. ❁) . *Secrétaires honoraires.*

PROFESSEURS

MM. G. MASSOL (✻, I. P. ❁) ..... *Physique appliquée.*
H. IMBERT (I. P. ❁) ..... *Analyse chimique.*
H. FONZES-DIACON (✻, I.P. ❁, ★) *Chimie minérale.*
A. ASTRUC (I. P. ❁) ..... *Pharmacie galénique et industrielle.*
HOLLANDE (I. P. ❁) ..... *Histoire naturelle des médicaments. Botanique.*
P.-J. TARBOURIECH (✻, I. P. ❁). *Chimie organique.*
A. JUILLET (I. P. ❁) ..... *Matière médicale.*

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. F. JADIN (✻, I. P. ❁), Doyen de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.
L. COURCHET (✻, I. P. ❁) et ASTRE (I. P. ❁).

CHARGÉS DE COURS

MM. H. IMBERT (I. P. ❁) ..... *Toxicologie.*
A. ASTRUC (I. P. ❁) ..... *Hydrologie.*
P.-J. TARBOURIECH (✻, I. P. ❁). *Chimie biologique.*
A. JUILLET (I. P. ❁) ..... *Zoologie.*
M.-A. FAUCON (✻, C. ✠, A. ❁, ★) *Pharmacie chimique.*
E. CANALS ..... *Botanique cryptogamique.*
L. EMBERGER ..... *Botanique.*
MOYE, prof. Fac. Droit (✻, I. P. ❁). *Législation pharmaceutique.*

AGRÉGÉS

MM. M.-A. FAUCON (✻, C. ✠, A. ❁, ★).
E. CANALS, chargé d'agrégation.
L. EMBERGER, chargé d'agrégation.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. M.-A. FAUCON (✻, C. ✠, A. ❁, ★) *Physique.*
L. FARRÉ (A. ❁) ..... *Chimie et Pharmacie.*
E. DALMIER ..... *Histoire naturelle.*

NOTA. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A LA MÉMOIRE D'ÉDOUARD BONNEL

G. FAGES.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547021_0124

A MA MÈRE

A MA FEMME ET A MON FILS

A MONSIEUR AUGUSTE DREUILHE

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

G. FAGES.

A MON MAITRE ET PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE DOCTEUR FONZES-DIACON

PROFESSEUR DE CHIMIE MINÉRALE

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A TOUS MES MAITRES
DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE
DE MONTPELLIER

G. FAGES.

ACTION DE LA DOLOMAGNÉSIE
SUR LE
SULFATE DE CUIVRE

INTRODUCTION

L'étude systématique des bouillies bordelaises fut entreprise pour la première fois en 1907 par le chimiste américain Pickering. Ce travail fut repris et complété par Léon Sicard, chimiste-chef de la Station de chimie de l'Ecole d'agriculture de Montpellier, qui, en 1914, précisa les résultats de Pickering et indiqua le moyen d'obtenir « des bouillies bordelaises d'une efficacité certainement plus grande que celles habituellement préparées au vignoble ».

Il résulte de ces deux travaux que la nature des précipités obtenus dans l'action de la chaux sur le sulfate de cuivre et par suite leur activité sur le mildew sont fonction de plusieurs facteurs : notamment la quantité de chaux employée et le mode de préparation. D'autre part, la chaux n'est pas toujours un corps identique à lui-même. Avec le temps elle se transforme en carbonate, et le carbonate de chaux aux températures peu élevées, c'est-à-dire celles où l'on opère à la propriété, est d'une

action pratiquement nulle sur le sulfate de cuivre. D'où nécessité pour le viticulteur d'avoir des chaux récemment préparées, tout produit trop ancien devant être rejeté.

Pour parer à cet inconvénient, la majorité des viticulteurs n'utilise plus pour précipiter le cuivre que le carbonate de soude ; et dans sa belle étude sur la bouillie bourguignonne, M. le professeur Fonzes-Diacon nous indique la meilleure façon d'obtenir le sulfate tétracuivrique dont l'étalement sur les feuilles de la vigne empêchera la germination des spores du mildew.

Toutefois, si l'emploi du carbonate de soude s'est généralisé, la chaux n'a pas été complètement abandonnée, témoin les nombreuses questions posées dans les diverses revues agricoles sur la meilleure chaux à employer dans les bouillies cupriques.

Depuis quelque temps, en effet, à la suite des travaux de nombreux savants sur le rôle du calcium et du magnésium dans la végétation, l'on utilise comme engrais la dolomagnésie, mélange de chaux et de magnésie, produit de la calcination des dolomies dont les carrières sont abondantes dans notre Midi. Et il est naturellement venu à l'idée d'utiliser cette chaux-magnésie dans la préparation des bouillies bordelaises, dans le double but de combattre le mildew, tout en amendant la terre.

Dans ce mélange, quelle pouvait être l'action de la magnésie, base, somme toute, analogue à la chaux ?

A cette question, M. Degrully avait répondu à plusieurs reprises dans le *Progrès agricole et vinicole* : « La chaux-magnésie peut être utilisée pour la préparation de la bouillie bordelaise à la dose de 400 gr. pour un kilogramme de sulfate de cuivre ; la magnésie n'intervient pas dans la réaction. »

Léon Sicard avait étudié cette action de la chaux-magnésie sur le sulfate de cuivre, et nous devons à l'obligeance de M. Lagatu, professeur de chimie à l'Ecole d'agriculture de Montpellier, d'avoir en mains les courbes obtenues par ce chimiste qui montraient le peu d'activité de la magnésie, la chaux seule effectuant la réaction.

Toutefois, le rôle exact que joue la magnésie dans ce mélange n'était pas démontré. C'est là ce but que nous nous sommes proposé d'atteindre.

La dolomagnésie étant un mélange de chaux et de magnésie, immédiatement se pose la question de la carbonatation plus ou moins intense du mélange, et de l'action des corps en résultant sur le sulfate de cuivre.

Nous avons donc eu à étudier :

1° L'action de la chaux ;

2° L'action du carbonate de chaux ;

3° L'action de la magnésie ;

4° L'action de la magnésie carbonatée.

Les deux premières parties de cette étude ont été faites par Léon Sicard ; quant au rôle de la chaux-magnésie récemment calcinée et de la chaux-magnésie carbonatée, il sera la résultante des essais que nous avons entrepris sur cette question.

Nous avons divisé notre travail en trois parties :

Dans une première partie, nous rappelons les résultats acquis par Léon Sicard sur la bouillie bordelaise et par M. le professeur Fonzes-Diacon sur la bouillie bourguignonne.

Dans une seconde partie, après avoir indiqué les méthodes d'analyse que nous avons employées, nous étu-

dions le rôle de la magnésie calcinée et de la magnésie carbonatée.

Dans la troisième partie, nous essaierons de montrer l'action de la dolomagnésie sur le sulfate de cuivre et nous comparerons ce système à ceux qui ont été étudiés par nos professeurs.

Avant de terminer ces quelques lignes d'introduction, nous voulons remercier notre maître M. le professeur Fonzes-Diacon qui nous a ouvert son laboratoire ; sa science éclairée a dirigé nos essais et ses conseils bienveillants nous ont soutenu dans une tâche parfois ingrate. Nous lui en témoignons notre reconnaissance et toute notre affection.

Nous adressons également nos remerciements à M. Canals de l'excellent accueil qu'il nous a fait et des utiles conseils qu'il nous a donnés dans les dosages si délicats du calcium et du magnésium.

PREMIÈRE PARTIE

PREMIÈRE PARTIE

LA BOUILLIE BORDELAISE ET LA BOUILLIE BOURGUIGNONNE

Lorsque l'on met en contact un lait de chaux avec une solution de sulfate de cuivre, les lois de Berthollet indiquent la formation d'un hydrate de cuivre suivant l'équation :

$$Ca(OH)^2 + SO^4Cu \longrightarrow SO^4Ca + Cu(OH)^2 \qquad (1)$$

Si l'on remplace la chaux par une solution de carbonate de soude, il doit, d'après les mêmes lois, se former un carbonate de cuivre :

$$CO^3Na^2 + SO^4Cu \longrightarrow SO^4Na^2 + CO^3Cu \qquad (2)$$

En réalité, ce carbonate neutre de cuivre ne se produit pas ; il se forme un carbonate basique de cuivre de formule $CO^3Cu.Cu\,O\,2\,H^2O$ (1).

Il en est bien ainsi quand on verse la solution de

(1) Fonzes-Diacon. — La Bouillie Bourguignonne (Progrès agricole, juillet 1914).

sulfate de cuivre soit dans le lait de chaux, soit dans la solution de carbonate de soude. Mais si l'on effectue l'opération inverse, c'est-à-dire en versant la solution alcaline dans la solution de sulfate de cuivre, et si l'on a soin de verser lentement et d'agiter convenablement, les précipités obtenus n'ont pas du tout la même composition.

Quand on opère dans ces conditions, il se produit trois étapes dans la réaction. Si, dans une solution de sulfate de cuivre renfermant une molécule gramme de ce sel, on verse goutte à goutte, la liqueur étant convenablement agitée, un lait de chaux, on constate que le liquide surnageant, qui était acide, cesse de l'être lorsque l'on a versé une quantité d'eau de chaux contenant 0.75 molécule gramme de chaux, soit 42 gr. de chaux vive (1).

Si l'on continue à ajouter avec précaution de l'eau de chaux, la solution ne présente pas de réaction alcaline ; elle demeure neutre et ne devient alcaline que lorsque l'on a versé un volume d'eau de chaux renfermant environ 0.87 molécule gramme de chaux, soit 48 gr. 72 de chaux vive.

Mais cette alcalinité ne devient permanente que lorsque l'on a versé une quantité de chaux correspondant à une molécule gramme de chaux, soit 56 grammes de chaux vive et conformément à l'équation (1).

Ainsi donc trois états successifs du milieu sont à distinguer :

(1) Léon Sicard. — La Bouillie Bordelaise (Progrès agric., 1914).

1° Un état acide s'étendant de l'origine à la cessation de l'acidité ;

2° Un état neutre allant de la fin de l'acidité au commencement de l'alcalinité ;

3° Un état alcalin débutant avec l'alcalinité permanente.

Ces états correspondent pour un kilogramme de sulfate de cuivre pur :

milieu acide	0 gr. à 168 gr. 5	de	chaux vive	CaO
milieu neutre	168 gr. 5 à 225 gr.	—	—	—
milieu alcalin	à plus de 225 gr.	—	—	—

Au cours de ces trois étapes, les précipités formés sont de composition différente.

Lorsque la quantité de chaux versée est équivalente à 168 gr. 5 pour un kilogramme de sulfate de cuivre, le composé qui a pris naissance est formé presque exclusivement de sulfate tétracuivrique de formule $SO^4Cu. 3\,CuO$; la réaction peut être représentée par l'équation

$$1\,SO^4Cu + 3\,CaO \longrightarrow SO^4Cu.\,3\,CuO + 3\,SO^4Ca$$

Lorsque la quantité de chaux augmente, l'on obtient des sulfates basiques plus élevés et notamment du sulfate pentacuivrique, et finalement l'on obtient avec des quantités plus élevées de chaux l'hydrate de cuivre $Cu\,(OH)^2$.

Si au lieu de chaux l'on avait employé du carbonate de soude, l'on aurait constaté les mêmes étapes et nous retrouverions les mêmes précipités se produisant dans le même ordre et donnant du sulfate tétracuivrique d'abord puis des sulfates à basicité plus élevée et, en fin de réaction, le carbonate basique de cuivre.

L'équation de la réaction avec le carbonate de soude peut s'écrire

$$4\,SO^4Cu + 3\,CO^3Na^2 \rightarrow 3\,SO^4Na^2 + SO^4Cu.3\,CuO + 3\,CO^2$$

Ainsi donc dans les deux cas, bouillie bordelaise et bouillie bourguignonne, lorsque l'on verse *lentement* et *en agitant sans cesse* la solution alcaline dans la solution de sulfate de cuivre, la majeure partie du précipité obtenu est du sulfate tétracuivrique.

Que se passe-t-il dans ce mode opératoire qui est toujours suivi dans la pratique des préparations des bouillies cupriques ?

Léon Sicard nous donne l'explication de ce phénomène : « L'hydrate de cuivre (1), dit-il, vraisemblablement formé au premier temps de l'action de la chaux sur le sulfate de cuivre, s'unit aussitôt au sulfate de cuivre non décomposé pour former des sulfates basiques de cuivre dont la basicité va en augmentant avec la quantité de chaux versée. »

D'autre part, la formation du sulfate tétracuivrique est fonction de la concentration de la solution de sulfate de cuivre, ainsi que l'a montré M. le professeur Fonzes-Diacon : « La composition du précipité bleu sera d'autant plus voisine de celle du sulfate tétracuivrique que l'excès de sulfate de cuivre sera plus grand (2). »

Pour vérifier l'hypothèse de Léon Sicard et ajouter une expérience de plus à celles de M. le professeur Fonzes-Diacon sur la concentration, nous avons procédé aux deux essais suivants :

---

(1) Léon Sicard. — La Bouillie Bordelaise (Progrès agricole et viticole, septembre 1914).

(2) Fonzes-Diacon. — La Bouillie Bourguignonne (*Loc. cit.*).

Nous avons préparé, d'une part, de l'hydrate de cuivre pur $Cu(OH)^2$ et débarrassé par lavages de toutes traces de sulfate ; d'autre part, nous avons également préparé du carbonate basique de cuivre pur exempt de sulfate et de carbonate soluble. Ces précipités correspondant à 10 gr. de sulfate de cuivre à cinq molécules d'eau ont été divisés encore humides en cinq parts et mis à digérer, à la température du laboratoire, chacun dans des solutions de sulfate de cuivre à des titres différents.

Essai A avec $Cu(OH)^2$

I	Solution de $SO^4Cu.\ SH^2O$	à	20 %
II	—	—	15 —
III	—	—	10 —
IV	—	—	5 —
V	—	—	2 —

Essai B avec $CO^3Cu.\ CuO$

I	Solution de $SO^4Cu.\ SH^2O$	à	20 %
II	—	—	15 —
III	—	—	10 —
IV	—	—	5 —
V	—	—	2 —

Au bout d'une heure, nous avons constaté que dans l'essai A avec $Cu(OH)^2$, le précipité bleu d'hydrate de cuivre s'était transformé en un précipité vert clair dans les solutions I et II. Ce précipité répondait à la formule du sulfate tétracuivrique ; dans la solution III le précipité était bleu, mais à l'analyse présentait la réaction des sulfates ; les précipités IV et V n'avaient pas changé de nature.

Dans l'essai B, ce n'est qu'au bout de trois heures

que nous avons constaté l'apparition de particules vertes dans les solutions I et II et le précipité, débarrassé par lavages soignés du sulfate où il baignait, donnait la réaction des sulfates due à la présence d'une certaine quantité de sulfate basique de cuivre. Les solutions III, IV et V n'avaient pas changé de nature. Il ne faut pas s'étonner de la lenteur de la réaction du carbonate basique de cuivre sur le sulfate de cuivre. Lorsque l'on verse la solution de carbonate de soude dans la solution de sulfate de cuivre, il doit se produire le carbonate neutre de cuivre CO^3Cu qui réagit immédiatement sur le sulfate de cuivre en excès, pour donner du sulfate tétracuivrique. Dans l'essai B, nous avons affaire au carbonate basique de cuivre qui doit réagir moins rapidement que le carbonate neutre de cuivre, lequel, dans la bouillie bourguignonne, prend théoriquement naissance avant la formation de l'hydrocarbonate. Cet essai B n'est que la réédition des expériences de M. le professeur Fonzes-Diacon qui, en 1915, disait : « L'hydrocarbonate de cuivre *naissant* se combine au sulfate de cuivre en excès en donnant du sulfate tétracuivrique (1). »

Ces essais plusieurs fois répétés nous ont donné toujours les mêmes résultats.

La précipitation du sulfate tétracuivrique se fait donc en deux temps : d'abord en formation de l'hydrate de cuivre ou du carbonate neutre de cuivre, qui, à l'état

(1) Fonzes-Diacon. — Compt. rend. hebd. des séances de l'Acad. des sciences, 1915.

naissant, réagit spontanément sur le sulfate de cuivre en solution pour donner le sulfate basique

$$3\,Cu(OH)^2 + SO^4Cu \rightarrow SO^4Cu.\,3\,CuO + 3\,H^2O$$
$$3\,CO^3Cu + SO^4Cu \rightarrow SO^4Cu.\,3\,CuO + 3\,CO^2$$

Mais cette précipitation n'a lieu que tout autant que la solution de sulfate de cuivre possède une certaine concentration que, nous pouvons évaluer, d'après les essais précédents, à 5 o/oo ; au-dessous de cette concentration, la formation du sulfate tétracuivrique ou ne s'effectue pas ou s'effectue très lentement.

Ceci explique pourquoi, dans la préparation d'une bouillie cuprique, l'on n'obtiendra jamais qu'un mélange de sulfates basiques et d'hydrate de cuivre pour la bouillie bordelaise (Pickering et Sicard) ou d'hydrocarbonate de cuivre pour la bouillie bourguignonne (M. le professeur Fonzes-Diacon).

Le rôle important que joue la concentration avait été mis en évidence par M. Fonzes-Diacon ; en effet, suivant la teneur en sulfate de cuivre, le pourcentage de sulfate tétracuivrique peut varier de 50 à 75 o/o.

L'importance de ces études sur la formation du sulfate tétracuivrique va être prouvée par l'examen des propriétés des divers précipités que l'on obtient dans les bouillies cupriques.

L'emploi d'une bouillie a pour but d'empêcher l'évolution des spores du mildew ; or une bouillie, quelque temps après son épandage, ne se compose plus que de corps insolubles qui restent adhérents à la feuille ; pour que ceux-ci aient une action certaine sur le parasite de la vigne, il faut une solubilisation partielle de ces produits, soit par les agents atmosphériques, soit surtout

par l'acide carbonique que la feuille élimine en abondance.

En effet, sous l'influence de l'acide carbonique et de l'humidité atmosphérique, les sulfates basiques de cuivre donnent du sulfate de cuivre normal à l'état naissant, donc très actif. Or, ce sont les composés les moins basiques qui donnent la plus forte proportion de sulfate de cuivre SO^4Cu. Pour le sulfate tétracuivrique et pentacuivrique seulement nous avons

$$SO^4Cu.\ 3\ CuO + 3\ CO^2 \longrightarrow SO^4Cu + 3\ CO^3Cu$$
$$SO^4Cu.\ 4\ CuO + 4\ CO^2 \longrightarrow SO^4Cu + 4\ CO^3Cu$$

Il faut donc qu'entrent en jeu des quantités d'acide carbonique croissantes à mesure que la basicité du composé cuivrique augmente. On a donc tout intérêt à obtenir le maximum de sulfate tétracuivrique : c'est la conclusion de Léon Sicard pour la bouillie bordelaise.

« Eu égard à la valeur anticryptogamique seulement, les bouillies les meilleures sont celles qui renferment essentiellement du sulfate tétracuivrique, car ces bouillies sont susceptibles de fournir totalement et proportionnellement les plus fortes quantités de cuivre soluble sous l'action de l'acide carbonique de l'air ou provenant directement des organes végétaux sur lesquels on les aura répandues (1). »

Quant à la bouillie bourguignonne, les expériences de M. Fonzes-Diacon ont démontré que l'hydrocarbonate de cuivre, qui précipite à la fin de la réaction, fournit très peu de sel de cuivre soluble actif sur le mildew : « La supériorité du sulfate de cuivre basique sur l'hy-

(1) Léon Sicard, *loc. cit.*

drocarbonate comme réserve de cuivre mobilisable est incontestable (1). »

L'on a donc intérêt à obtenir des bouillies renfermant la plus grande quantité possible de sulfate tétracuivrique et c'est la connaissance des conditions de sa formation qui nous permettra de les obtenir.

Nous ne rappellerons ici que les règles usuelles pour obtenir la bouillie bordelaise ; car, dans notre étude sur la dolomagnésie, nous avons affaire à des corps se rapprochant par leur solubilité de la chaux et les mêmes règles leur sont applicables.

1° Pour le calcul des quantités employées pour obtenir le sulfate tétracuivrique nous nous servons de l'équation

$$4\ SO^4Cu.\ 3\ CuO + 3\ CaO \longrightarrow SO^4Cu.\ 3\ CuO + 3\ SO^4Ca + 20\ H^2O$$

c'est-à-dire pour 2 kgr. de sulfate de cuivre l'on doit utiliser 337 gr. de chaux pure CaO.

2° Nous délaierons la quantité de chaux dans la moitié de l'eau à utiliser pour la bouillie et nous dissoudrons le sulfate de cuivre dans l'autre moitié.

3° Nous verserons lentement, en agitant sans cesse et vivement, la solution alcaline dans la solution de sulfate de cuivre.

---

(1) Fonzes-Diacon, *loc. cit.*

DEUXIÈME PARTIE

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES D'ANALYSES

A. — Dosage du cuivre

Ayant de nombreux dosages de cuivre à faire, et à des intervalles assez rapprochés, nous ne pouvions songer à employer la seule méthode rigoureuse, la méthode électrolytique. Nous nous en sommes servi comme point de départ de nos dosages ultérieurs et comme point de comparaison. Nous avons suivi pour les dosages courants la technique indiquée par Denigès dans son Traité de chimie analytique, et nous avons utilisé l'appareil de Riche dans les analyses de comparaison.

Après avoir fait un mélange homogène du sulfate de cuivre que nous devions utiliser dans nos essais, nous en avons pris 1 gramme que nous avons fait dissoudre

dans 100 cc. d'eau contenant 1 centimètre cube d'acide sulfurique. Nous avons placé cette solution dans le creuset tronc-conique en platine qui représente l'anode : nous avons alors disposé dans la solution la cathode en platine séchée et tarée ; et nous avons fait passer un courant d'une intensité de 0,5 à 1 ampère sous une tension d'un volt et demi environ. Nous avons laissé l'électrolyse s'effectuer pendant 12 heures à la température du laboratoire. Prenant alors une goutte du liquide électrolysé, nous l'avons essayé par le ferrocyanure de potassium ; la réaction du cuivre n'apparaissant pas, sans interrompre le courant, nous avons lavé la cathode par un courant d'eau distillée, le liquide électrolysé étant éliminé par un siphon.

Après ce lavage, nous avons interrompu le courant, démonté l'appareil et lavé la cathode d'abord à l'eau distillée, puis à l'alcool, enfin à l'éther ; après dessiccation à l'étuve, nous l'avons pesée : l'augmentation de poids nous donnait la quantité de cuivre contenu dans 1 gr. de sulfate de cuivre à 5 molécules d'eau.

A côté de cette méthode rigoureuse, il existe plusieurs procédés de dosage volumétrique du cuivre : nous avons choisi le titrage par l'hyposulfite de soude. Cette méthode, employée en Amérique dans les usines de cuivre, fournit des résultats aussi exacts que la méthode électrolytique lorsque l'on observe certaines conditions.

Le principe en est le suivant : lorsque l'on traite une solution d'un sel cuivrique par un excès d'iodure de potassium, il y a libération d'iode et précipitation d'iodure cuivreux. L'on titre l'iode par l'hyposulfite de soude.

L'équation de la réaction est la suivante :

$$SO^4Cu + 2\,KI \longrightarrow SO^4K^2 + CuI + I$$

D'après les recherches de Gooch et Heath (1), la réaction s'effectue très bien lorsque la solution à titrer ne contient pas plus de 3 cc. d'acide sulfurique ou chlorhydrique concentré, ou d'acide azotique ou 25 cc. d'acide acétique à 50 o/o.

Naturellement la solution à doser ne doit contenir ni substances oxydantes ni sels ferriques, ces corps déplaçant l'iode des combinaisons salines où il se trouve.

Pour la préparation de la solution titrée d'hyposulfite de soude, nous avons suivi la technique indiquée par Treadwell dans son Traité de chimie analytique.

L'acide carbonique réagissant sur l'hyposulfite de soude pour donner de l'acide sulfureux, le titre de la solution ne se conserve que lorsque tout l'acide carbonique contenu dans l'eau distillée est neutralisé.

Nous avons préparé 3 litres de solution d'hyposulfite de soude en dissolvant 75 gr. de sel cristallisé dans 3 litres d'eau ; nous avons établi le titre de cette solution par rapport au cuivre au bout de 10 jours, ce laps de temps étant suffisant pour l'élimination de tout l'acide carbonique de l'eau distillée (Marcel Boll) ; et nous-même nous avons vérifié par la suite l'invariabilité du titre de la solution dans nos essais comparatifs avec le dosage électrolytique.

Le sulfate de cuivre que nous avons dosé électrolytiquement nous a servi à préparer une solution titrée, telle que 10 cc. de solution contiennent 0 gr. 10 de sulfate de cuivre pur à 5 molécules d'eau. 10 cc. de cette solution ont été mis dans un vase à précipité ; nous avons ajouté 3 grammes d'iodure de potassium ; il se

---

(1) Treadwell. — Chimie analytique, t. II (Trad. Marcel Boll).

produit un précipité jaune-verdâtre d'iodure cuivreux qui se dissout dans l'excès d'iodure de potassium ; si la solution ne s'effectuait pas, l'addition d'une petite quantité d'iodure de potassium la faciliterait ; cette solution est limpide et possède la coloration rouge intense des solutions d'iode ioduré. L'on verse alors à l'aide d'une burette graduée la solution d'hyposulfite de soude jusqu'à décoloration complète. Le nombre de centimètres cubes employés correspond à 0 gr. 10 de sulfate de cuivre à 5 molécules d'eau. Nous avons alors dilué notre solution mère d'hyposulfite de soude avec de l'eau distillée, privée d'acide carbonique par une longue ébullition, de façon que le titre de cette solution soit le suivant :

$$1\ cc. = 0\ gr.\ 01\ de\ SO^4Cu.\ 5H^2O$$

Au moyen de cette solution titrée d'hyposulfite, il est facile de doser, comme nous l'indiquons, du sulfate de cuivre en solution pourvu que cette solution ne contienne pas d'ions ferriques capables de libérer l'iode de l'iodure employé.

B. — Dosages du calcium et du magnésium dans la dolomagnésie

La dolomagnésie, étant le produit de la calcination des dolomies naturelles, contient les diverses impuretés que renferment ces dolomies. Par suite, nous avons suivi pour le dosage du calcium et du magnésium la marche indiquée par les divers auteurs de mémoires sur l'analyse des dolomies.

Les échantillons de dolomagnésie que nous possédons nous ont été fournis par le Syndicat agricole de Montpellier et avaient tous la même origine.

Avant de procéder à un dosage et après en avoir fait un mélange homogène, nous les avons soumis à une forte calcination, jusqu'à ce que nous ne constations plus d'effervescence par les acides, c'est-à-dire que nous n'ayons plus traces d'anhydride carbonique ; nous les avons alors soumis à l'analyse.

Les diverses impuretés que l'on rencontre sont la silice, le fer et l'alumine.

Silice. — Nous avons traité 5 grammes de dolomagnésie par de l'acide chlorhydrique concentré et évaporé au bain-marie en agitant fréquemment. Le résidu repris une seconde fois par l'acide chlorhydrique concentré a été évaporé et maintenu à une température de 110°-120° (1) pendant trois heures pour favoriser l'insolubilisation de la silice. Nous avons recommencé cette opération deux fois. En opérant de cette façon, la silice ne viendra pas troubler nos dosages de magnésium avec lequel elle forme un silicate soluble ; la silice, en effet, incomplètement insolubilisée dans cette première opération, ne précipiterait pas entièrement par l'ammoniaque au moment de la séparation du groupe du fer et nous la retrouverions au groupe calcium-magnésium (2). Après avoir effectué ces calcinations successives nous reprenons par l'eau légèrement chlorhydrique pour retransformer en chlorures les oxydes qui se seraient formés pendant la dessiccation. Nous avons filtré sur un filtre

(1) Moissan. — Chimie minérale : Silicium.

(2) Treadwell. — Trad. Boll, tome II : Silicium.

inattaquable à l'acide chlorhydrique, séché à 110° et taré, et nous avons lavé soigneusement pour entraîner les chlorures. Après avoir porté à l'étuve à 110°, le résidu est pesé : il est constitué par la silice et des grains de quartz.

Fer et alumine. — Dans le filtratum se trouvent les chlorures alcalino-terreux, les chlorures de fer et d'alumine.

Cette solution est traitée par l'eau bromée pour oxyder le fer. Nous avons alors soin de mettre un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque pour éviter la précipitation de l'hydrate de magnésium par l'ammoniaque. Nous additionnons la liqueur d'un excès d'ammoniaque pour précipiter le fer et l'alumine. Le précipité est abandonné à une douce chaleur, puis jeté sur un filtre séché à 110° et taré ; après avoir soigneusement lavé le précipité nous avons desséché à l'étuve ; le poids du résidu nous donne la somme $Fe^2O^3 + Al^2O^3$.

Calcium et magnésium. — La solution renferme les chlorures de calcium et de magésium en présence d'un grand excès de chlorhydrate d'ammoniaque. Pour doser ces deux corps nous avons suivi la technique indiquée par un de nos maîtres, M. Astruc, technique précisée par M. Canals dans son étude sur le magnésium.

« La condition essentielle d'un bon dosage de chaux à froid, en présence de magnésie, réside, dit M. le professeur Astruc, dans la mise en œuvre de solutions étendues, à 1 pour 400, avec contact minimum à la température ordinaire, le liquide étant agité modérément (1). »

---

(1) Astruc. — Essai sur la magnésie calcinée (J. P. C., 1917).

M. Canals a précisé dans son travail sur « le rôle physiologique du magnésium dans les végétaux » les conditions de dosage du calcium et du magnésium :

« Le magnésium ne précipite pas en même temps que l'oxalate de calcium lorsque la dilution de l'ion magnésien est supérieur à 1 p. 1000. On peut néanmoins séparer le Ca du Mg en lavant le précipité d'oxalates par des lavages nombreux et à l'eau bouillante. Certaines préparations pourront exiger jusqu'à 500 cc. d'eau bouillante (1). »

Nous avons opéré de la façon suivante :

Nous avons porté le filtrat précédent à 1000 cc. De cette solution diluée, nous avons pris 10 cc. et étendu cette solution à 50 cc. Nous avons porté à l'ébullition et nous avons ajouté de l'oxalate d'ammoniaque.

Nous avons recueilli immédiatement le précipité et nous l'avons lavé à l'eau bouillante, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne décolorent plus à chaud deux à trois gouttes d'une solution à 1 p. 1000 de MnO^4K en milieu sulfurique.

L'oxalate de calcium ainsi recueilli, nous avons dosé la chaux sous forme de sulfate de calcium. Après avoir dissous l'oxalate dans l'acide chlorhydrique, nous avons ajouté 30 cc. d'alcool à 95° et 1 cc. de SO^4H^2 à 1/2. Le sulfate de calcium est complètement précipité en milieu alcoolique. Le précipité est lavé à l'alcool et calciné en rouge sombre pendant cinq minutes. Du poids du sulfate de calcium on déduit le poids de la chaux.

Le magnésium est contenu dans la solution à l'état de

---

(1) Canals. — Rôle physiologique du magnésium dans les végétaux.

chlorure, on le précipite sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien.

Filtrat et eau de lavage sont acidulés par V gouttes d'acide chlorhydrique concentré et sont mis à évaporer pour réduire le volume. Nous ajoutons une solution de chlorure d'ammonium, de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcoline. Le magnésium est alors précipité par une solution de phosphate de soude sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien. Au bout de 12 heures de repos on recueille le précipité, on le lave avec de l'eau ammoniacale ; on calcine le filtre à part, on ajoute ensuite le précipité, et on calcine au rouge vif jusqu'au moment où la masse présente la teinte grise du pyrophosphate de magnésium. Du poids trouvé on déduit la magnésie.

CHAPITRE II

ACTION DE LA MAGNÉSIE ET DE LA MAGNÉSIE CARBONATÉE SUR LE SULFATE DE CUIVRE

Les travaux de M. le professeur Fonzes-Diacon et de Léon Sicard nous ont montré quels étaient les précipités qu'il fallait obtenir dans les bouillies et quel était le meilleur mode de préparation pour arriver à ce résultat.

Une question se pose : au bout de quel laps de temps le cuivre sera-t-il complètement précipité ?

Pour la bouillie bourguignonne, la précipitation sera terminée lorsque les deux corps (carbonate de soude et sulfate de cuivre) seront entièrement mélangés. Aussi, lorsque le mélange sera effectué, si nous faisons un prélèvement de bouillie et que nous y dosions le cuivre restant, nous voyons que la teneur en sulfate de cuivre est très faible ; la réaction de deux corps solubles est pratiquement immédiate.

Pour les corps faiblement solubles comme la chaux, il n'en sera pas de même : la vitesse de précipitation est

beaucoup plus lente, et ce n'est qu'au bout d'un certain temps que la quantité de cuivre en solution sera négligeable, et cela est très important pour l'application des bouillies. En effet, il est admis dans la pratique que toute bouillie qui renferme plus de 200 gr. de sulfate de cuivre par hectolitre brûle les végétaux avec qui elle est en contact. Il est donc de toute nécessité de connaître la vitesse de la réaction. Elle sera évidemment fonction de l'agitation et des quantités mises en jeu.

En effet, la chaux est soluble à environ 2 gr. pour 1000 ; cette quantité dissoute réagira immédiatement sur le sulfate de cuivre ; une nouvelle portion entrera alors en dissolution et réagira à son tour, et ainsi de suite jusqu'à ce que toute la chaux soit utilisée. Ces solutions successives seront d'autant plus rapides que le brassage de la masse liquide renouvelant les surfaces de contact sera plus vif et que cette masse sera moins importante.

Léon Sicard a étudié cette vitesse de précipitation pour la chaux et le carbonate de chaux. Il a effectué des essais sur des quantités de bouillies variant de 1 litres à 50 litres avec une teneur en sulfate de cuivre de 2 kgr. par hectolitre et il a dressé ses courbes en les rapportant toutes à l'hectolitre. Nous ne rapporterons ici que les essais qu'il a faits sur de petites quantités, nous-même n'ayant opéré que sur des quantités variant de 100 cc. à 4 litres.

Nous rapportons ici les courbes données par la chaux et le carbonate de chaux de Léon Sicard :

TABLEAU I

La quantité de chaux employée est celle qui correspond à une bouillie neutre. L'agitation a été faite à la main durant deux à trois minutes au moment du mélange des liqueurs. — Agitation durant une demi-minute avant chaque prélèvement. — Essai sur 8 litres.

Prélèvement	Temps	Quantités de $SO^4Cu.5H^2O$ restant en solution
—	—	—
		gr.
I	5'	695
II	10'	190
III	15'	100
IV	20'	350
V	30'	245
VI	40'	205
VII	55'	120
VIII	1 h. 10	95
IX	1 h. 40	26
X	2 h. 10	15
XI	2 h. 40	15
XII	3 h. 10	10

TABLEAU II

Pour le carbonate de chaux, l'essai a été fait sur quatre litres dans les mêmes conditions que pour la chaux mais avec agitation mécanique.

Prélèvement	Temps	Quantités de $SO^4Cu.SH^2O$ restant en solution
—	—	—
		gr.
I	5'	1900
II	15'	1880
III	30'	1865
IV	45'	1860
V	1 h. 00	1830
VI	1 h. 15	1820
VII	1 h. 30	1800
VIII	1 h. 45	1760
IX	2 h. 15	1550
X	2 h. 45	1070
	repos 12 h.	
XI	14 h. 45	800
XII	16 h. 15	340

Ainsi l'on voit que, avec la chaux, le cuivre est presque complètement précipité en 2 h. 40, tandis que, avec le carbonate de chaux, la précipitation est très lente et qu'au bout de 16 heures il reste encore 340 gr. de sulfate de cuivre en solution. — Pratiquement le carbonate de chaux n'agit donc pas et ne peut être employé pour la préparation des bouillies, en sorte que les chaux trop carbonatées doivent être rejetées par les viticulteurs.

En dressant les courbes correspondant aux essais de Sicard, la lenteur de l'action du carbonate de chaux est mise en relief d'une façon saisissante.

Action de la magnésie calcinée MgO

Les essais ont été effectués avec une magnésie récemment calcinée, c'est-à-dire ne renfermant plus trace de carbonate.

Les quantités employées ont été calculées d'après l'équation :

$$4\,SO^4Cu.\,5H^2O + 3\,MgO \longrightarrow 3\,SO^4Mg + SO^4Cu.\,3\,CuO + 20\,H^2O$$

La magnésie étant une base analogue à la chaux, nous avons émis l'hypothèse que son action devait être équivalente à celle de la chaux et nous avons préparé une bouillie à la magnésie en suivant les indications que nous donnait Léon Sicard pour la préparation de la bouillie bordelaise. L'étude des précipités obtenus avec la magnésie confirmera notre manière de voir, à une question de vitesse près dont nous mentionnerons toute l'importance.

En effet, nous avons vu que le précipité qu'il convient

d'obtenir dans les bouillies est le sulfate tétracuivrique et que la meilleure façon de l'obtenir est de verser, dans la solution de sulfate de cuivre, le lait magnésien dont la quantité a été calculée sur la formule ci-dessus.

Tous nos essais ont été faits à la température moyenne de 15°.

TABLEAU III

Essai n° 1

Essai avec la magnésie MgO. — Essai sur 4 litres. Pour 2 kgr. de sulfate de cuivre nous avons 240 gr. de magnésie.

Nous versons peu à peu le lait magnésien dans la solution de sulfate de cuivre en agitant sans cesse.

Prélèvements opérés toutes les 15 minutes après une agitation de 5 minutes. — Nous avons cessé les prélèvements après que trois dosages espacés nous ont donné les mêmes résultats.

Prélèvement	Temps	Sulfate de cuivre non attaqué
		gr.
I	15'	1640
II	30'	1602
III	45'	1527
IV	1 h. 00	1413
V	1 h. 15	1274
VI	1 h. 30	883,4
VII	1 h. 45	631
VIII	2 h. 00	530
IX	2 h. 15	441
X	2 h. 30	429
	repos 15 h.	
XI	17 h. 30	363
XII	17 h. 45	338
XIII	18 h. 00	328
XIV	18 h. 15	328
XV	18 h. 30	328

TABLEAU IV

Essai n° 2

Essai avec la magnésie dans les mêmes conditions que dans l'essai précédent.

Prélèvement	Temps	Sulfate de cuivre non attaqué
		gr
I	15'	1825
II	30'	1625
III	45'	1150
IV	1 h. 00	900
V	1 h. 15	687,5
VI	1 h. 30	650
VII	1 h. 45	575
VIII	2 h. 00	525
IX	2 h. 15	525
X	2 h. 30	500
XI	2 h. 45	462
XII	3 h. 00	450
XIII	3 h. 15	437
XIV	3 h. 30	425
repos 15 h.		
XV	18 h. 30	375
XVI	18 h. 45	375
XVII	19 h. 00	350
XVIII	19 h. 15	350
XIX	19 h. 30	350

TABLEAU V

Essai n° 3

Après deux essais, supposant que l'action de l'anhydride carbonique dissous dans l'eau pouvait avoir une action en carbonatant légèrement la magnésie, nous avons procédé à l'essai suivant en n'utilisant que de l'eau distillée longuement bouillie et nous avons opéré comme dans les deux premiers essais.

Prélèvement	Temps	SO^4Cu non attaqué
—	—	—
		gr.
I	15'	1890
II	30'	1560
III	45'	1050
IV	1 h. 00	850
V	1 h. 15	750
VI	1 h. 30	700
VII	1 h. 45	670
VIII	2 h. 00	650
IX	2 h. 15	630
X	2 h. 30	610
XI	2 h. 45	610
XII	3 h. 00	590
	repos 15 h. 00	
XIII	18 h. 00	520
XIV	18 h. 15	500
XV	18 h. 30	500
XVI	18 h. 45	500

En comparant ces divers essais nous voyons que la magnésie précipite lentement le cuivre.

En dressant la courbe des deux premiers essais, on constate que cette lenteur est caractéristique, et que, pratiquement, dans un mélange de chaux et de magnésie, c'est surtout la chaux qui doit agir.

Action de la magnésie carbonatée

Pour les essais qui suivent, nous nous sommes servi d'une magnésie complètement carbonatée, et ne renfermant plus d'oxyde de magnésium.

Le carbonate neutre de magnésium n'existe pas à l'état pur et la magnésie calcinée soumise à l'action de l'acide carbonique doit être un mélange de carbonate neutre et d'autres corps.

Pour calculer ce qu'il nous faudrait employer de magnésie carbonatée, nous avons supposé que tout le magnésium se trouvait à l'état de carbonate neutre de magnésie et nous avons appliqué la formule :

$$4\ SO^4Cu.\ SH^2O + 3\ CO^3Mg \longrightarrow SO^4Cu.3\ CuO + 3\ SO^4Mg + 3\ CO^2 + 2\ OH^2O$$

calquée sur la réaction donnée par le carbonate de soude.

Nous avons effectué des essais sur un litre et un demi-litre.

TABLEAU VI

Essai n° 4

Essai avec la magnésie carbonatée CO^3Mg. — Essai sur un litre. Pour 2 kgr. de sulfate de cuivre nous utilisons 505 gr. de magnésie carbonatée. Nous versons le lait de carbonate de magnésie dans la solution de sulfate lentement et en agitant sans cesse.

Nous effectuons des prélèvements toutes les 15 minutes après avoir agité cinq minutes.

Prélèvement	Temps	Sulfate de cuivre restant en solution
		gr
I	15'	740
II	30'	490
III	45'	400
IV	1 h. 00	350
V	1 h. 15	260
VI	1 h. 30	190
VII	1 h. 45	130
VIII	2 h. 00	90
IX	2 h. 15	60
X	2 h. 30	40
XI	2 h. 45	25
XII	3 h. 00	10

TABLEAU VII

Essai n° 5

Essai avec la magnésie carbonatée. — Essai sur 500 cc.

Mêmes conditions de préparation, d'agitation et de prélèvements.

Prélèvement	Temps	$SO^4Cu.SH^2O$ restant en solution
—	—	—
		gr.
I	15'	750
II	30'	550
III	45'	450
IV	1 h. 00	330
V	1 h. 15	250
VI	1 h. 30	210
VII	1 h. 45	160
VIII	2 h. 00	110
IX	2 h. 15	80
X	2 h. 30	40
XI	2 h. 45	20

Les essais IV et V, avec la magnésie carbonatée, sont suffisamment concordants ; nous n'avons dressé que la courbe correspondant à l'essai n° IV. Nous constatons que l'action de la magnésie carbonatée se rapproche de l'action de la chaux et que le cuivre est presque complètement précipité au bout de trois heures environ.

Comparaison des courbes obtenues

En étudiant les graphiques obtenus par les essais de Sicard pour la chaux et par nos essais pour la magnésie nous constatons :

1° Que la chaux agit rapidement, alors que la magnésie n'agit qu'avec une grande lenteur ;

2° Que le carbonate de chaux n'agit que fort lentement, alors que la magnésie carbonatée a une action beaucoup plus rapide.

L'action de la magnésie se rapproche donc de celle du carbonate de chaux, par contre la magnésie carbonatée a une action qui se rapproche de celle de la chaux.

Les conclusions qui paraissent en découler en ce qui concerne la dolomagnésie, mélange de chaux et de magnésie, seraient donc les suivantes :

Dans une dolomagnésie récemment calcinée, c'est la chaux qui doit agir ;

Dans une dolomagnésie ancienne et carbonatée, c'est au contraire le carbonate de magnésie qui précipitera le cuivre.

Dans un dernier chapitre, des expériences effectuées avec une dolomagnésie du commerce nous permettront de vérifier si les conclusions précédentes se trouvent bien exactes.

TROISIÈME PARTIE

TROISIÈME PARTIE

ACTION DE LA DOLOMAGNÉSIE SUR LE SULFATE DE CUIVRE

La précipitation du cuivre par la dolomagnésie est naturellement fonction de sa teneur en chaux et magnésie. Si la dolomagnésie est récemment calcinée, il faut connaître son pourcentage en oxyde de calcium afin d'en déterminer les quantités à utiliser.

D'une façon générale, les producteurs de dolomagnésie indiquent toujours cette teneur ; et, dès lors, il est facile de calculer les quantités nécessaires pour préparer une bouillie.

Les échantillons que nous possédons nous ont été fournis par le Syndicat agricole de Montpellier et avaient tous la même provenance.

Analyse de dolomagnésie

La dolomagnésie, provenant de la calcination des dolomies naturelles, doit présenter les caractéristiques de ces dolomies.

Une dolomie pure renfermerait une molécule de carbonate de calcium et une molécule de carbonate de magnésium. Après calcination nous aurons un mélange équimoléculaire de chaux et de magnésie. Il doit donc exister un rapport constant entre l'oxyde de calcium et de magnésium. Ce rapport est égal

$$\frac{CaO}{MgO} = 1{,}4$$

C'est là un rapport théorique.

M. Aninat (1), dans un travail sur les dolomies de la région de Clermont-l'Hérault, a montré que le rapport entre la chaux et la magnésie varie entre 1.33 et 1.70.

D'après M. Lagatu, professeur à l'Ecole d'agriculture de Montpellier, le rapport moyen est égal à 1.43. Dans une dolomagnésie où l'on aura 30 o/o de magnésie, la teneur en chaux sera donc 30×1.43 o/o de chaux. M. Lagatu (2) donne pour une dolomagnésie chimiquement pure :

MgO	35.25
CaO	49.00
H^2O combinée. . . .	15.75

Mais soit par recarbonatation, soit par décarbonatation incomplète, la chaux-magnésie contient toujours un peu d'acide carbonique combiné et le résultat d'une analyse de dolomagnésie industrielle, donnée par M. Lagatu est le suivant :

MgO	30.30
CaO.	44.38
H^2O	11.83
CO^2.	2.97
Divers	6.51

(1) Aninat. — Etude de quelques dolomies de l'Hérault.

(2) Lagatu. — Progrès agricole et viticole, 30 novembre 1919.

Avant de procéder à l'analyse de l'échantillon de dolomagnésie mis à notre disposition, nous l'avons soumis à une longue calcination de façon à ne plus avoir aucune trace d'acide carbonique et, encore chaud, nous l'avons mis en flacons parfaitement secs. Le produit conservé à l'abri de l'humidité de l'air et de l'acide carbonique a servi à nos essais après avoir été dosé suivant la technique que nous avons déjà indiquée.

La moyenne d'une série d'analyses de cette dolomagnésie nous a donné les résultats suivants :

SiO^2	4.40 o/o
$Fe^2O^3 + Al^2O^3$	0.90 —
CaO	59.50 —
MgO.	35.00 —

Le rapport $\frac{CaO}{MgO} = 1.72$.

Connaissant la teneur en chaux de notre échantillon de dolomagnésie nous avons calculé la quantité de dolomagnésie pour obtenir une bouillie neutre, et nous avons procédé à l'essai suivant :

TABLEAU VIII

Action de la dolomagnésie sur le sulfate de cuivre

Pour 2 kgr. de sulfate de cuivre nous avons pris 561 gr. de dolomagnésie correspondant à 336 gr. de chaux vive CaO, quantité nécessaire pour obtenir une bouillie neutre. — Agitation et prélèvements comme dans les essais précédents.

Prélèvement	Temps	$SO^4Cu.\ SH^2O$ restant en solution
		‰
I	15'	350
II	30'	225
III	45'	155
IV	1 h. 00	70
V	1 h. 15	52
VI	1 h. 30	45
VII	1 h. 45	21
VIII	2 h. 00	10
IX	2 h. 15	10

Nous voyons par cet essai que la précipitation du cuivre s'est surtout effectuée par l'oxyde de calcium et que sa précipitation n'est pas plus rapide malgré la présence de la magnésie, ainsi que le montre la comparaison des courbes traduisant ces deux séries d'expériences.

Pour étudier l'action d'une dolomagnésie carbonatée, nous avons laissé au contact de l'air, en couche très mince, une partie de la dolomagnésie qui nous avait été fournie. Nous l'avons ainsi abandonnée pendant trois mois en renouvelant tous les jours la surface de contact. Avant de l'utiliser, pour être sûr de la carbonatation complète du produit, nous l'avons soumis à un courant très lent d'acide carbonique pendant 6 heures environ.

Nous avons procédé à l'analyse suivant la même technique.

Les résultats ont été les suivants après dessiccation à 100°.

SiO^2	2.25 o/o
$Fe^2O^3 + Al^2O^3$.....	0.50 o/o
CaO	30.90 o/o
MgO	19.00 o/o

Le rapport $\frac{CaO}{MgO} = 1.62$.

Le carbonate de calcium n'ayant qu'une action très lente sur le sel de cuivre, nous n'avons tenu compte que du carbonate de magnésie, et nous avons calculé la quantité de dolomagnésie à employer comme si toute la magnésie avait été transformée en carbonate neutre de magnésie. La dolomagnésie carbonatée que nous utilisons contient 19 gr. pour cent de magnésie ; en transformant cette quantité en carbonate, nous avons 39 gr. 90 pour cent de carbonate neutre de magnésie.

TABLEAU IX

Action de la dolomagnésie carbonatée sur le sulfate de cuivre

Pour 2 kgr. de sulfate de cuivre nous avons pris 1261 gr. de dolomagnésie carbonatée correspondant à 504 gr. de magnésie carbonatée CO^3Mg, quantité nécessaire pour obtenir une bouillie neutre. — Mêmes conditions d'agitation et de prélèvements que dans les essais précédents. — Essai sur un litre.

Prélèvement	Temps	$SO^4Cu.5H^2O$ restant en solution
	—	—
		gr.
I	15'	1050
II	30'	713
III	45'	314
IV	1 h. 00	112
V	1 h. 15	95
VI	1 h. 30	50
VII	1 h. 45	39
VIII	2 h. 00	25
IX	2 h. 15	20

La précipitation du cuivre est à peu près complète au bout de 2 h. 30.

En dressant les graphiques correspondant aux essais précédents nous voyons que, avec une dolomagnésie récente et une dolomagnésie ancienne, le cuivre est à peu près complètement précipité en 2 h. 15 environ.

Ainsi donc une chaux-magnésie récente et une chaux-magnésie ancienne agissent sensiblement de la même manière bien que par des réactions très différentes et peuvent servir à la préparation d'une bouillie cuprique. Les quantités à employer seront différentes : aussi est-il nécessaire de connaître le pourcentage en chaux et en magnésie de la dolomagnésie.

Pour un produit récemment calciné et titrant 60 o/o d'oxyde de calcium et 35 o/o d'oxyde de magnésium, il conviendra d'employer 560 gr. de dolomagnésie pour obtenir une bouillie neutre à 2 kgr. de sulfate de cuivre. Si le *même* produit s'est complètement carbonaté après un long séjour en magasin, la quantité à utiliser pour une bouillie à 2 kgr. de sulfate de cuivre sera au *minimum* de 1260 gr. mais la précipitation sera obtenue.

Précipités obtenus avec la dolomagnésie

Nous avons vu, en étudiant la bouillie bordelaise et la bouillie bourguignonne, que si l'on verse la solution alcaline dans la solution de sulfate de cuivre, en agitant convenablement, l'on obtient une série de précipités : sulfate tétracuivrique d'abord, sulfate pentacuivrique ensuite et, en fin d'opération, hydrate de cuivre pour la bouillie bordelaise et carbonate basique de cuivre pour la bouillie bourguignonne.

Dans l'action de la magnésie calcinée et de la magné-

sie carbonatée, nous retrouvons la même série de précipités.

En fractionnant ces précipités, c'est-à-dire, en recueillant les précipités en plusieurs fois, nous avons constaté que dans la première partie de l'opération nous obtenions le sulfate tétracuivrique. La partie de la courbe où ce corps est précipité est comprise entre 2000 et 1000 gr. Au-dessous de 1000 gr., nous obtenons un mélange de sulfates basiques, mélange dans lequel il èst impossible de faire la part entre ces divers précipités.

Lorsque nous avons opéré la précipitation avec le carbonate de magnésie, nous avons constaté qu'en fin de réaction le précipité était constitué par du carbonate basique de cuivre.

L'étude de ces précipités a été faite par Léon Sicard, et surtout par notre maître M. le professeur Fonzes-Diacon pour le sulfate tétracuivrique ; les expériences qu'il a faites ont montré la valeur anticryptogamique de ce composé qui donne du sulfate de cuivre libre sous l'influence de l'acide carbonique de l'air et de l'acide carbonique exhalé par les végétaux (1).

La dolomagnésie récemment calcinée, agissant surtout par la chaux, et la dolomagnésie carbonatée, agissant principalement par le carbonate de magnésie, donnent des précipités semblables à ceux que l'on obtient dans les bouillies bourguignonne et bordelaise.

---

(1) Fonzes-Diacon. — La Bouillie Bourguignonne (*Loc. cit.*).

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS

Nous avons essayé de montrer, dans ce modeste travail, quelle était l'action de la magnésie calcinée et de la magnésie carbonatée sur le sulfate de cuivre.

Les essais effectués démontrent que, pratiquement, à la température moyenne de 15° :

1° L'action de la magnésie calcinée est extrêmement faible et que, par suite, la précipitation du cuivre est très lente.

2° L'action de la magnésie carbonatée se rapproche beaucoup plus de celle de la chaux, cette action étant toutefois quelque peu moins vive.

La dolomagnésie étant un mélange théoriquement équimoléculaire de chaux et de magnésie, puisqu'elle résulte de la calcination de la dolomie CO^3MgCO^3Ca, présentera, naturellement, les propriétés de ces deux corps ; son action sur le sulfate de cuivre sera donc déduite des deux considérations ci-dessus.

Les deux corps, chaux et magnésie, étant intimement mélangés, l'acide carbonique se combinera vraisemblablement autant à la chaux qu'à la magnésie, de telle sorte

que la carbonatation fera bien disparaître une molécule active de chaux, mais fait apparaître par contre une molécule active de carbonate de magnésie ; alors que dans les chaux viticoles, la carbonatation, en donnant du carbonate de chaux inactif, affaiblit leur pouvoir saturant.

Donc, alors qu'une chaux perd une grande partie de sa valeur en vieillissant, au point de vue de la préparation de la bouillie bordelaise, une dolomagnésie ancienne garde à peu près sa valeur, mais son pouvoir saturant est devenu plus lent, le carbonate de magnésie agissant avec moins d'énergie que la chaux ; il faut, en outre, en employer une quantité plus élevée pour tenir compte de l'augmentation de poids due à la carbonatation.

Si nous voulons préparer une bouillie bordelaise avec une dolomagnésie récente, nous l'emploierons en ne tenant compte que de la chaux qu'elle contient, chaux dont il faudra en conséquence connaître le pourcentage. La quantité qu'il convient d'en employer sera dès lors calculée comme l'indique Léon Sicard dans son étude sur la bouillie bordelaise.

Si la dolomagnésie est ancienne et complètement carbonatée, connaissant sa teneur en magnésie, nous en emploierons une quantité calculée comme si toute la magnésie était transformée en carbonate neutre. .

Ainsi donc, alors que la chaux ne peut être efficacement utilisée à la préparation des bouillies bordelaises que si elle n'est pas trop fortement carbonatée, la dolomagnésie serait utilisable, qu'elle soit récente ou ancienne, mais alors dans des préparations nettement différentes ; proportions difficiles à établir d'une façon précise autrement que par l'expérience ; car la dolomagnésie peut présenter des états de carbonatation plus

ou moins avancés dans lesquels il est fort difficile de connaître les proportions exactes des constituants, et, par suite, d'établir les quantités réelles qu'il faudrait mettre en œuvre pour obtenir une bouillie de composition bien déterminée.

Telles sont les conclusions d'ordre pratique que nous croyons pouvoir tirer des recherches qui ont fait l'objet de ce travail.

En ma qualité de Censeur de tour, j'ai lu la Thèse ayant pour titre :

Action de la dolomagnésie sur le sulfate de cuivre,

par M. Fages.

Je pense que la Faculté peut en permettre l'impression.

Montpellier, le 30 mai 1923.

Le Professeur,

FONZES-DIACON.

Vu :

Montpellier, le 4 juin 1923.

Le Doyen,

G. MASSOL.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 4 juin 1923.

Le Recteur,

Jules COULET.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 11

PREMIÈRE PARTIE. — La Bouillie Bordelaise et la Bouillie Bourguignonne 17

DEUXIÈME PARTIE 29

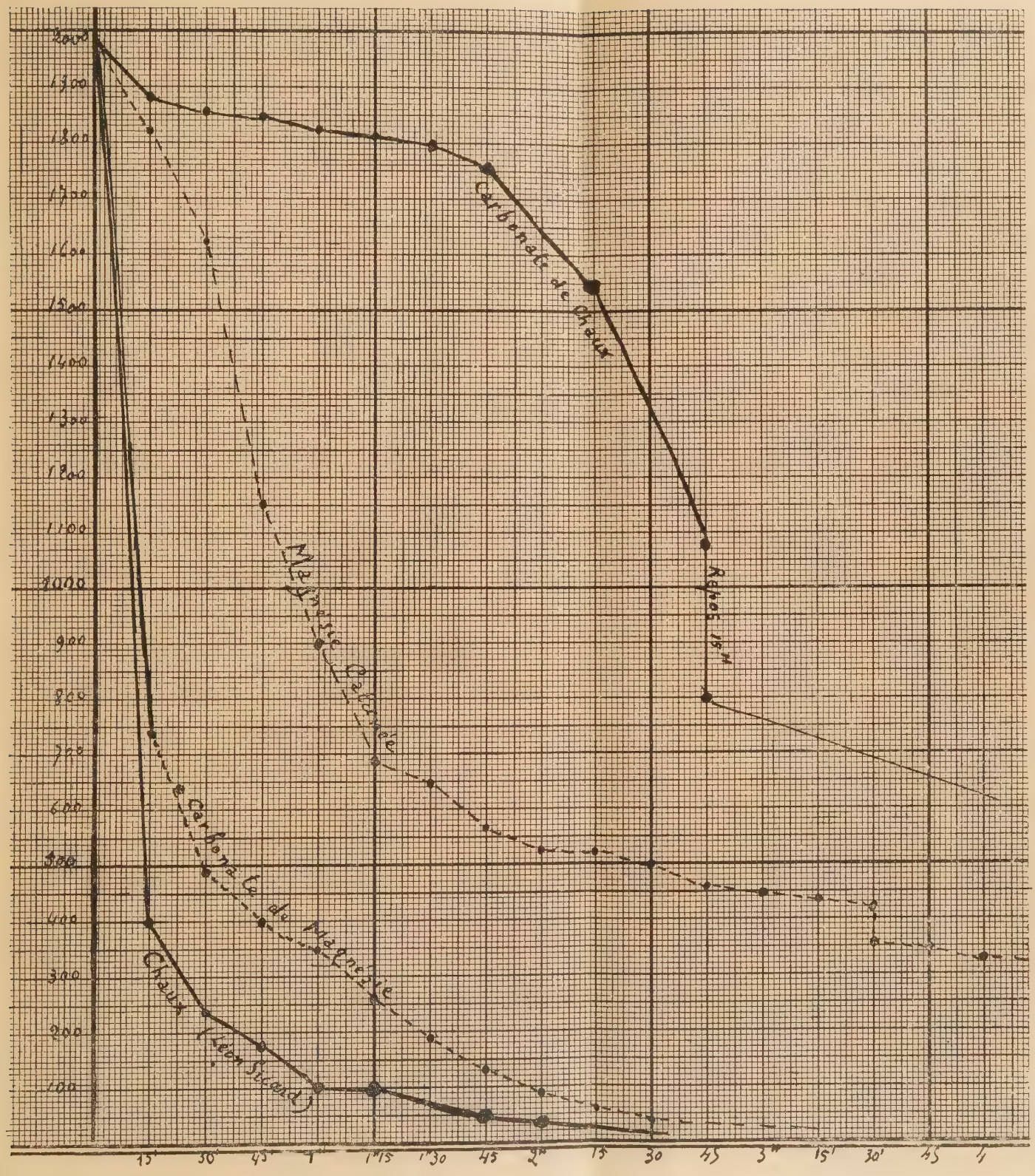
CHAPITRE PREMIER. — Méthodes d'analyses 29

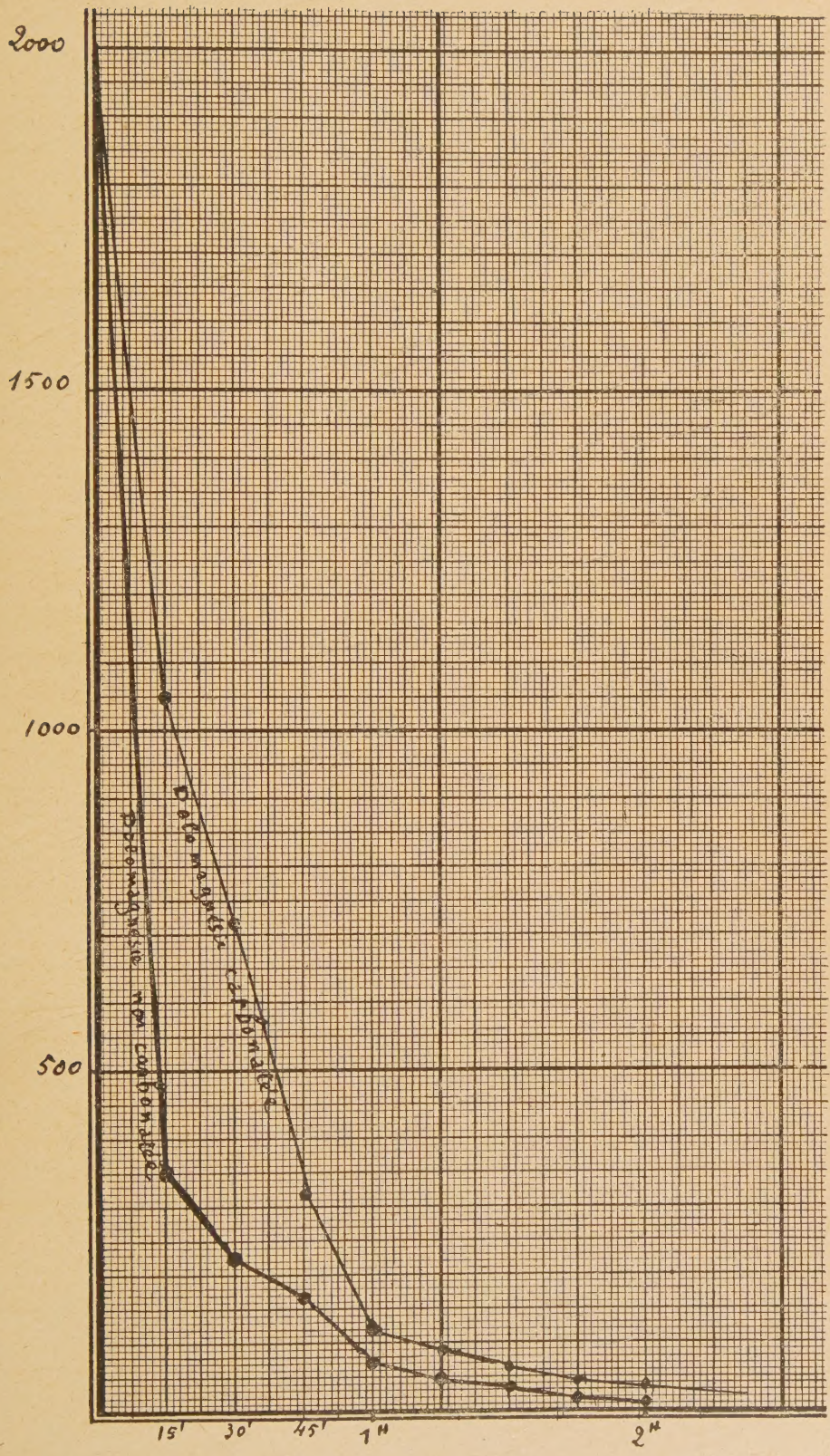
CHAPITRE II. — Action de la magnésie et de la magnésie carbonatée sur le sulfate de cuivre 37

TROISIÈME PARTIE. — Action de la dolomagnésie sur le sulfate de cuivre 53

CONCLUSIONS 63

Montpellier. — *L'Abeille*. Imprimerie Coopérative ouvrière
14, avenue de Toulouse. — Téléph. 8-78.


2000
1900
1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
Carbonate de chaux
Magnesie Calcinée
Carbonate de Magnesie
Chaux (Léon Lucas)
Repos 15m
15'
30'
45'
1h
1h15
1h30
45
2h
15
30
45
3h
15'
30'
45
4h


2000
1500
1000
500
Bleu de magnésie carbonatée
Bleu de magnésie non carbonatée
15'
30'
45'
1 H
2 H